

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-150216

(43)Date of publication of application : 30.05.2000

(51)Int.Cl.

H01F 1/08
C22C 38/00
H01F 1/053
// C23C 14/08

(21)Application number : 11-255580

(71)Applicant : SUMITOMO SPECIAL METALS CO LTD

(22)Date of filing : 09.09.1999

(72)Inventor : NISHIUCHI TAKESHI
YOSHIMURA MASAYUKI
KIKUI FUMIAKI

(30)Priority

Priority number : 10256516 Priority date : 10.09.1998 Priority country : JP

(54) ANTICORROSION PERMANENT MAGNET AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent even in the conditions of a high temperature and high humidity the magnetic characteristic of a magnet from degrading, by forming via an aluminum film on the surface of an, Fe-B-R-based permanent magnet a forming film containing phosphorus, oxygen, fluorine, and one kind selected from titanium and zirconium.

SOLUTION: As a target, a metallic aluminum is used to form an aluminum film on the surface of an Fe-B-R-based magnet (where R represents rare earth elements). The film thickness of the obtained aluminum film is set to 0.01-50 μm . Then, by dipping in a processing liquid the magnet having the aluminum film on its surface, a forming film is formed on the aluminum film to apply thereafter to the forming film a dry processing. In this forming film, the contents of titanium, phosphorus, oxygen, and fluorine are set respectively to 0.1-100 mg, 0.1-100 mg, 0.2-300 mg, and 0.05-100 mg (per the magnet surface of 1 m²). Still, the processing liquid is prepared by dissolving in a water a titanium compound, phosphorus acid compound, and fluorine compound.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application]

converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3176597

[Date of registration]

06.04.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-150216

(P2000-150216A)

(43) 公開日 平成12年5月30日 (2000.5.30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 1 F 1/08		H 0 1 F 1/08	B
C 2 2 C 38/00	3 0 3	C 2 2 C 38/00	3 0 3 D
H 0 1 F 1/053		C 2 3 C 14/08	A
// C 2 3 C 14/08		H 0 1 F 1/04	H

審査請求 有 請求項の数15 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平11-255580	(71) 出願人	000183417 住友特殊金属株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号
(22) 出願日	平成11年9月9日 (1999.9.9)	(72) 発明者	西内 武司 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 住友特殊金属株式会社山崎製作所内
(31) 優先権主張番号	特願平10-256516	(72) 発明者	吉村 公志 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 住友特殊金属株式会社山崎製作所内
(32) 優先日	平成10年9月10日 (1998.9.10)	(72) 発明者	菊井 文秋 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 住友特殊金属株式会社山崎製作所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	100087745 弁理士 清水 善▲廣▼ (外2名)

(54) 【発明の名称】 耐食性永久磁石およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 磁石との密着性に優れ、温度80℃×相対湿度90%の高温高湿条件下に長時間放置しても磁気特性が劣化することなく、安定した高い磁気特性を発揮させることができ、なおかつ、皮膜中に六価クロムを含有しない耐食性皮膜を磁石表面に有するFe-B-R系永久磁石およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 Fe-B-R系永久磁石表面に、アルミニウム皮膜を介して、構成元素としてジルコニウムおよびチタンから選ばれる少なくとも1種、リン、酸素およびフッ素を含有する化成皮膜を有することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Fe-B-R系永久磁石表面に、アルミニウム皮膜を介して、構成元素としてチタンおよびジルコニウムから選ばれる少なくとも1種、リン、酸素およびフッ素を含有する化成皮膜を有することを特徴とする永久磁石。

【請求項2】 アルミニウム皮膜の膜厚が0.01 μ m～50 μ mであることを特徴とする請求項1記載の永久磁石。

【請求項3】 化成皮膜の膜厚が0.01 μ m～1 μ mであることを特徴とする請求項1記載の永久磁石。

【請求項4】 化成皮膜中のチタンおよび/またはジルコニウムの含有量が磁石表面1m²上に形成される皮膜あたり0.1mg～100mgであることを特徴とする請求項1記載の永久磁石。

【請求項5】 化成皮膜中のリンの含有量が磁石表面1m²上に形成される皮膜あたり0.1mg～100mgであることを特徴とする請求項1記載の永久磁石。

【請求項6】 化成皮膜中の酸素の含有量が磁石表面1m²上に形成される皮膜あたり0.2mg～300mgであることを特徴とする請求項1記載の永久磁石。

【請求項7】 化成皮膜中のフッ素の含有量が磁石表面1m²上に形成される皮膜あたり0.05mg～100mgであることを特徴とする請求項1記載の永久磁石。

【請求項8】 化成皮膜表面付近におけるチタンおよび/またはジルコニウムの含有モル数に対するリンの含有モル数の比率が化成皮膜全体における比率よりも大きいことを特徴とする請求項1記載の永久磁石。

【請求項9】 化成皮膜表面付近におけるチタンおよび/またはジルコニウムの含有モル数に対するリンの含有モル数の比率が1以上であることを特徴とする請求項1記載の永久磁石。

【請求項10】 Fe-B-R系永久磁石表面に、アルミニウム皮膜を形成した後、前記アルミニウム皮膜の上に、チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる少なくとも1種、リン酸、縮合リン酸、フィチン酸、フィチン酸の加水分解物およびこれらの塩から選ばれる少なくとも1種およびフッ素化合物を含有する処理液を塗布し、乾燥処理することによって、構成元素としてチタンおよびジルコニウムから選ばれる少なくとも1種、リン、酸素およびフッ素を含有する化成皮膜を形成することを特徴とする永久磁石の製造方法。

【請求項11】 気相成長法によってアルミニウム皮膜を形成することを特徴とする請求項10記載の製造方法。

【請求項12】 膜厚が0.01 μ m～50 μ mのアルミニウム皮膜を形成することを特徴とする請求項11記載の製造方法。

【請求項13】 Fe-B-R系永久磁石とアルミニウム片を処理容器内に入れ、前記処理容器内にて、両者に

振動を加え、および/または両者を攪拌することによってアルミニウム皮膜を形成することを特徴とする請求項10記載の製造方法。

【請求項14】 膜厚が0.01 μ m～1 μ mのアルミニウム皮膜を形成することを特徴とする請求項13記載の製造方法。

【請求項15】 処理液中のチタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる少なくとも1種の含有モル数（金属換算）に対するリン酸、縮合リン酸、フィチン酸、フィチン酸の加水分解物およびこれらの塩から選ばれる少なくとも1種の含有モル数（リン換算）の比率が1以上であることを特徴とする請求項10記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、優れた耐食性皮膜を有するFe-B-R系永久磁石およびその製造方法に関する。より詳細には、磁石との密着性に優れ、温度80℃×相対湿度90%の高温高湿条件下に長時間放置しても磁気特性が劣化することなく、安定した高い磁気特性を発揮させることができ、なおかつ、皮膜中に六価クロムを含有しない耐食性皮膜を磁石表面に有するFe-B-R系永久磁石およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】Fe-B-Nd系永久磁石に代表されるFe-B-R系永久磁石は、Sm-Co系永久磁石に比べて、資源的に豊富で安価な材料が用いられ、かつ、高い磁気特性を有していることから、種々の用途で実用化されている。しかしながら、Fe-B-R系永久磁石は、反応性の高いRとFeを含むため、大気中で酸化腐食されやすく、何の表面処理も行わずに使用した場合には、わずかな酸やアルカリや水分などの存在によって表面から腐食が進行して錆が発生し、それに伴って、磁石特性の劣化やばらつきを招く。さらに、錆が発生した磁石を磁気回路などの装置に組み込んだ場合、錆が飛散して周辺部品を汚染するおそれがある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記の点に鑑み、Fe-B-R系永久磁石の耐食性を改善するため、磁石表面に無電解めっき法や電気めっき法のような湿式めっき法によって耐食性を有する金属めっき皮膜を形成した磁石が既に提案されている（特公平3-74012号公報参照）。しかしながら、この方法では、めっき処理の前処理で用いられる酸性溶液やアルカリ性溶液が磁石孔内に残留し、磁石が時間の経過とともに腐食することがある。また、該磁石は耐薬品性に劣るため、めっき処理時に磁石表面が腐食することがある。さらに、上記のように磁石表面に金属めっき皮膜を形成しても、温度60℃×相対湿度90%の条件下での耐食性試験を行うと、100時間後にその磁気特性が初期値よりも10%以上劣

化することがある。

【0004】また、Fe-B-R系永久磁石の表面にリン酸塩皮膜やクロム酸塩皮膜などの耐酸化性化成皮膜を形成する方法も提案されているが（特公平4-22008号公報参照）、この方法で得られる皮膜は磁石との密着性の点では優れるものの、温度60℃×相対湿度90%の条件下での耐食性試験を行うと、300時間後にその磁気特性が初期値よりも10%以上劣化することがある。

【0005】また、Fe-B-R系永久磁石の耐食性を改善するために提案された、気相成長法によってアルミニウム皮膜を形成した後、クロム酸塩処理する方法、いわゆるアルミクロメート処理方法（特公平6-66173号公報参照）は、磁石の耐食性を著しく改善するものである。しかしながら、この方法に用いるクロム酸塩処理は、環境上望ましくない六価クロムを用いるため、廃液処理方法が複雑である。また、この方法によって得られる皮膜は、微量ながら六価クロムを含有するため、磁石の取り扱い時における人体に対する影響も懸念される。

【0006】そこで、本発明においては、磁石との密着性に優れ、温度80℃×相対湿度90%の高温高湿条件下に長時間放置しても磁気特性が劣化することなく、安定した高い磁気特性を発揮させることができ、なおかつ、皮膜中に六価クロムを含有しない耐食性皮膜を磁石表面に有するFe-B-R系永久磁石およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の点に鑑みて種々の検討を行った結果、Fe-B-R系永久磁石表面にアルミニウム皮膜を形成し、その上に、構成元素としてチタンおよび／またはジルコニウムを含有する化成皮膜を形成すると、該化成皮膜はアルミニウム皮膜を介して磁石上に強固に密着し、優れた耐食性を発揮することを知見した。

【0008】本発明は、かかる知見に基づきなされたもので、本発明の永久磁石は、請求項1記載の通り、Fe-B-R系永久磁石表面に、アルミニウム皮膜を介して、構成元素としてチタンおよびジルコニウムから選ばれる少なくとも1種、リン、酸素およびフッ素を含有する化成皮膜を有することを特徴とする。また、請求項2記載の永久磁石は、請求項1記載の永久磁石において、アルミニウム皮膜の膜厚が0.01μm～50μmであることを特徴とする。また、請求項3記載の永久磁石は、請求項1記載の永久磁石において、化成皮膜の膜厚が0.01μm～1μmであることを特徴とする。また、請求項4記載の永久磁石は、請求項1記載の永久磁石において、化成皮膜中のチタンおよび／またはジルコニウムの含有量が磁石表面1m²上に形成される皮膜あたり0.1mg～100mgであることを特徴とする。

また、請求項5記載の永久磁石は、請求項1記載の永久磁石において、化成皮膜中のリンの含有量が磁石表面1m²上に形成される皮膜あたり0.1mg～100mgであることを特徴とする。また、請求項6記載の永久磁石は、請求項1記載の永久磁石において、化成皮膜中の酸素の含有量が磁石表面1m²上に形成される皮膜あたり0.2mg～300mgであることを特徴とする。また、請求項7記載の永久磁石は、請求項1記載の永久磁石において、化成皮膜中のフッ素の含有量が磁石表面1m²上に形成される皮膜あたり0.05mg～100mgであることを特徴とする。また、請求項8記載の永久磁石は、請求項1記載の永久磁石において、化成皮膜表面付近におけるチタンおよび／またはジルコニウムの含有モル数に対するリンの含有モル数の比率が化成皮膜全体における比率よりも大きいことを特徴とする。また、請求項9記載の永久磁石は、請求項1記載の永久磁石において、化成皮膜表面付近におけるチタンおよび／またはジルコニウムの含有モル数に対するリンの含有モル数の比率が1以上であることを特徴とする。また、本発明の永久磁石の製造方法は、請求項10記載の通り、Fe-B-R系永久磁石表面に、アルミニウム皮膜を形成した後、前記アルミニウム皮膜の上に、チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる少なくとも1種、リン酸、縮合リン酸、フィチン酸、フィチン酸の加水分解物およびこれらの塩から選ばれる少なくとも1種およびフッ素化合物を含有する処理液を塗布し、乾燥処理することによって、構成元素としてチタンおよびジルコニウムから選ばれる少なくとも1種、リン、酸素およびフッ素を含有する化成皮膜を形成することを特徴とする。また、請求項11記載の製造方法は、請求項10記載の製造方法において、気相成長法によってアルミニウム皮膜を形成することを特徴とする。また、請求項12記載の製造方法は、請求項11記載の製造方法において、膜厚が0.01μm～50μmのアルミニウム皮膜を形成することを特徴とする。また、請求項13記載の製造方法は、請求項10記載の製造方法において、Fe-B-R系永久磁石とアルミニウム片を処理容器内に入れ、前記処理容器内にて、両者に振動を加え、および／または両者を攪拌することによってアルミニウム皮膜を形成することを特徴とする。また、請求項14記載の製造方法は、請求項13記載の製造方法において、膜厚が0.01μm～1μmのアルミニウム皮膜を形成することを特徴とする。また、請求項15記載の製造方法は、請求項10記載の製造方法において、処理液中のチタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる少なくとも1種の含有モル数（金属換算）に対するリン酸、縮合リン酸、フィチン酸、フィチン酸の加水分解物およびこれらの塩から選ばれる少なくとも1種の含有モル数（リン換算）の比率が1以上であることを特徴とする。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の永久磁石は、Fe-B-R系永久磁石表面に、アルミニウム皮膜を介して、構成元素としてチタンおよびジルコニウムから選ばれる少なくとも1種、リン、酸素およびフッ素を含有する化成皮膜を有することを特徴とする。

【0010】Fe-B-R系永久磁石表面にアルミニウム皮膜を形成する方法は特段限定されるものではない。しかしながら、磁石とアルミニウム皮膜が酸化腐食されやすいことに配慮すれば、以下の、気相成長法による方法とFe-B-R系永久磁石とアルミニウム片を処理容器内に入れ、前記処理容器内にて、両者に振動を加え、および/または両者を攪拌することによる方法が望ましい方法として挙げられる。

【0011】(1) 気相成長法による方法
アルミニウム皮膜を形成するために採用することができる気相成長法としては、真空蒸着法、イオンスパッタリング法、イオンプレーティング法などの公知の方法が挙げられる。アルミニウム皮膜は各方法における一般的な条件にて形成すればよいが、形成される皮膜の緻密性、膜厚の均一性、皮膜形成速度などの観点からは真空蒸着法やイオンプレーティング法を採用することが望ましい。なお、皮膜形成前に磁石表面に対し、洗浄、脱脂、スパッタリングなどの公知の清浄化処理を施してもよいことは言うまでもない。

【0012】皮膜形成時における磁石の温度は、200℃～500℃に設定することが望ましい。該温度が200℃未満であると磁石表面に対して優れた密着性を有する皮膜が形成されないおそれがあり、500℃を越えると皮膜形成後の冷却過程で皮膜に亀裂が発生し、皮膜が磁石から剥離するおそれがあるからである。

【0013】アルミニウム皮膜の膜厚は、0.01μm未満であると優れた耐食性を発揮できないおそれがあり、50μmを越えると製造コストの上昇を招くおそれがあるだけでなく、磁石の有効体積が小さくなるおそれがあるので、0.01μm～50μmが望ましいが、0.05μm～25μmがより望ましい。

【0014】(2) Fe-B-R系永久磁石とアルミニウム片を処理容器内に入れ、前記処理容器内にて、両者に振動を加え、および/または両者を攪拌することによる方法

本方法において用いるアルミニウム片は、針状(ワイヤ一状)、円柱状、塊状など様々な形状のものをを用いることができるが、アルミニウム皮膜の構成源となるアルミニウム微粉を効率よく生成させるためなどの観点からは、末端が鋭利な針状や円柱状のものをを用いることが望ましい。

【0015】アルミニウム片の大きさ(長径)は、アルミニウム微粉を効率よく生成させるためなどの観点から、0.05mm～10mmが望ましいが、より望ましくは0.3mm～5mmであり、さらに望ましくは0.

5mm～3mmである。アルミニウム片は同一形状・同一寸法のものをを用いてもよく、異形状・異寸法のものを混合して用いてもよい。

【0016】磁石とアルミニウム片に対する、振動および/または攪拌は、両者が酸化腐食されやすいことに配慮して、乾式的に行うことが望ましく、大気雰囲気中、常温において行うことができる。本発明において用いる処理容器は、複雑な装置のものを必要とせず、たとえば、バレル装置の処理室などでよい。バレル装置は回転式、振動式、遠心式など、公知の装置を用いることができる。回転式の場合、その回転数は20rpm～50rpmとすることが望ましい。振動式の場合、その振動数は50Hz～100Hz、振動振幅は0.3mm～10mmとすることが望ましい。遠心式の場合、その回転数は70rpm～200rpmとすることが望ましい。

【0017】処理容器内に入れる磁石とアルミニウム片の量は、処理容器内容積の20vol%～90vol%が望ましい。20vol%未満であると処理量が少なすぎて実用的でなく、90vol%を越えると効率よく皮膜を形成することができないおそれがあるからである。また、処理容器内に入れる磁石とアルミニウム片との比率は、容積比率(磁石/アルミニウム片)にして3以下が望ましい。容積比率が3を越えると皮膜の形成に時間を要して実用的でないおそれがあるからである。また、処理時間は処理量にも依存するが、通常、1時間～10時間である。

【0018】上記の方法によって、アルミニウム片から生成されるアルミニウム微粉を磁石表面に被着させ、アルミニウム皮膜を形成する。アルミニウム微粉が磁石表面に被着する現象は、一種のメカノケミカル的反応であると考えられ、アルミニウム微粉は磁石表面に強固に被着し、得られるアルミニウム皮膜は優れた耐食性を示す。十分な耐食性を確保する観点からは、前述の通り、その膜厚は0.01μm以上であることが望ましい。膜厚の上限は特段制限されるものではないが、膜厚が1μmを越えるアルミニウム皮膜を形成するには時間を要するので、この方法は膜厚が1μm以下のアルミニウム皮膜を形成する方法として適している。

【0019】磁石表面にアルミニウム皮膜を形成した後、熱処理することによって、磁石表面とアルミニウム皮膜との密着性を高めることもできる。熱処理の温度は、200℃未満であると磁石とアルミニウム皮膜との界面反応が十分に進行せずに密着性が向上しないおそれがあり、500℃を越えると磁石の磁気特性の劣化を招くおそれや、アルミニウム皮膜が溶解してしまうおそれがある。したがって、熱処理は、200℃～500℃で行うことが望ましいが、生産性や製造コストの観点からは200℃～250℃で行うことがより望ましい。

【0020】次にアルミニウム皮膜の上に、構成元素としてチタンおよびジルコニウムから選ばれる少なくとも

1種、リン、酸素およびフッ素を含有する化成皮膜を形成する方法について説明する。該方法としては、たとえば、チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる少なくとも1種、リン酸、縮合リン酸、フィチン酸、フィチン酸の加水分解物およびそれらの塩から選ばれる少なくとも1種およびフッ素化合物を含有する処理液を塗布し、乾燥処理する方法が挙げられる。

【0021】処理液は、チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる少なくとも1種、リン酸、縮合リン酸、フィチン酸、フィチン酸の加水分解物およびそれらの塩から選ばれる少なくとも1種およびフッ素化合物を水に溶解して調整される。

【0022】処理液中に含有されるチタン化合物としては、フルオロチタン酸、フルオロチタン酸のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩やアンモニウム塩、チタンの硫酸塩や硝酸塩などを用いることができる。また、ジルコニウム化合物としては、フルオロジルコニウム酸、フルオロジルコニウム酸のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩やアンモニウム塩、ジルコニウムの硫酸塩や硝酸塩などを用いることができる。チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる少なくとも1種の処理液中の含有量は、金属換算で1ppm~2000ppmが望ましく、10ppm~1000ppmがより望ましい。含有量が1ppmよりも少ないと化成皮膜を形成できないおそれがあり、2000ppmよりも多いとコストの上昇を招くおそれがあるからである。

【0023】処理液中に含有される縮合リン酸としては、ピロリン酸、トリポリリン酸、メタリン酸、ウルトラリン酸などを用いることができる。フィチン酸の加水分解物としては、ミオイノシトールのジリン酸エステル、トリリン酸エステル、テトラリン酸エステル、ペンタリン酸エステルなどを用いることができる。リン酸、縮合リン酸、フィチン酸、フィチン酸の加水分解物の塩としては、各々のアンモニウム塩、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩などを用いることができる。リン酸、縮合リン酸およびこれらの塩を使用する場合、これらの処理液中の含有量は、リン酸換算で1ppm~2000ppmが望ましく、5ppm~1000ppmがより望ましい。含有量が1ppmよりも少ないと化成皮膜を形成できないおそれがあり、2000ppmよりも多いと化成被膜の磁石上への密着性に影響を及ぼすおそれがあるからである。同様の理由により、フィチン酸、フィチン酸の加水分解物およびこれらの塩を使用する場合、これらの処理液中の含有量はフィチン酸換算で50ppm~10000ppmが望ましく、100ppm~5000ppmがより望ましい。

【0024】処理液中に含有されるフッ素化合物としては、上記のフルオロチタン酸やその塩、フルオロジルコニウム酸やその塩の他、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、フッ化水素アンモニウム、フッ化ナトリウム、フ

ッ化水素ナトリウムなどを用いることができる。フッ素化合物の処理液中の含有量は、フッ素濃度で10ppm~10000ppmが望ましく、50ppm~5000ppmがより望ましい。含有量が10ppmよりも少ないとアルミニウム皮膜表面が効率良くエッチングされないおそれがあり、10000ppmよりも多いとエッチング速度が皮膜形成速度よりも速くなり、均一な皮膜形成が困難になるおそれがあるからである。

【0025】なお、処理液のpHは1~6に調整することが望ましい。pHが1未満であるとアルミニウム皮膜表面の過剰エッチングが起こるおそれがあり、6を越えると処理液の安定性に影響を及ぼすおそれがあるからである。

【0026】処理液中には上記の成分以外にも、化成処理反応性の向上、処理液の安定性の向上、化成皮膜の磁石上への密着性の向上、磁石を部品に組み込む際に使用される接着剤との接着性の向上などを目的として、タンニン酸などの有機酸、酸化剤（過酸化水素、塩素酸およびその塩、亜硝酸およびその塩、硝酸およびその塩、タングステン酸およびその塩、モリブデン酸およびその塩など）、水溶性ポリアミドなどの水溶性樹脂などを添加してもよい。

【0027】処理液はそれ自体が保存安定性に欠ける場合、要時調整されるものであってもよい。本発明において使用可能な処理液としては、バルコート3753（製品名・日本パーカライジング社製）から調整される処理液や、バルコート3756NAおよびバルコート3756NB（いずれも製品名・日本パーカライジング社製）から調整される処理液などが挙げられる。

【0028】処理液のアルミニウム皮膜表面への塗布方法としては、浸漬法、スプレー法、スピンコート法などを用いることができる。塗布の際、処理液の温度は20℃~80℃とすることが望ましい。該温度が20℃未満であると反応が進行しないおそれがあり、80℃を越えると処理液の安定性に影響を及ぼすおそれがあるからである。処理時間は、通常、10秒~10分である。

【0029】アルミニウム皮膜表面に処理液を塗布した後、乾燥処理を行う。乾燥処理の温度は、50℃未満であると十分に乾燥することができない結果、外観の悪化を招くおそれや、磁石を部品に組み込む際に使用される接着剤との接着性に影響を及ぼすおそれがあり、250℃を越えると形成された化成皮膜の分解が起こるおそれがある。したがって、該温度は、50℃~250℃が望ましいが、生産性や製造コストの観点からは50℃~150℃がより望ましい。なお、通常、乾燥処理時間は5秒~1時間である。

【0030】上記の方法によって形成される、構成元素としてチタンおよびジルコニウムから選ばれる少なくとも1種、リン、酸素およびフッ素を含有する化成皮膜は、アルミニウム皮膜を介して磁石上に強固に密着して

いるので、膜厚が $0.01\mu\text{m}$ 以上であれば十分な耐食性が得られる。また、化成処理時には、処理液中のリン酸や複合リン酸などが磁石表面上の磁石素材であるNdやFeと反応することによって不動態皮膜を形成し、アルミニウム皮膜の形成程度が十分でない部分があっても、この部分の耐食性を補っているものと考えられる。化成皮膜の膜厚の上限は限定されるものではないが、磁石自体の小型化に基づく要請や製造コストの観点から、 $1\mu\text{m}$ 以下が望ましく、 $0.3\mu\text{m}$ 以下がより望ましい。

【0031】化成皮膜中のチタンおよび／またはジルコニウムの含有量は、磁石表面 1m^2 上に形成される皮膜あたり $0.1\text{mg}\sim 100\text{mg}$ が望ましく、 $1\text{mg}\sim 50\text{mg}$ がより望ましい。含有量が 0.1mg よりも少ないと十分な耐食性が得られないおそれがあり、 100mg よりも多いとコストの上昇を招くおそれがあるからである。

【0032】化成皮膜中のリンの含有量は、磁石表面 1m^2 上に形成される皮膜あたり $0.1\text{mg}\sim 100\text{mg}$ が望ましく、 $1\text{mg}\sim 50\text{mg}$ がより望ましい。含有量が 0.1mg よりも少ないと十分な耐食性が得られないおそれがあり、 100mg よりも多いと磁石を部品に組み込む際に使用される接着剤との接着性に影響を及ぼすおそれがあるからである。

【0033】化成皮膜中の酸素は、チタンやジルコニウムやリンと結合した形態で、また、磁石を部品に組み込む際に使用される接着剤との接着性の向上などを目的として処理液中に添加した有機酸の構成元素として化成皮膜中に存在するものである。化成皮膜中の酸素の含有量は、磁石表面 1m^2 上に形成される皮膜あたり $0.2\text{mg}\sim 300\text{mg}$ が望ましい。含有量が 0.2mg よりも少ないと十分な耐食性が得られないおそれがあり、 300mg よりも多いと磁石を部品に組み込む際に使用される接着剤との接着性に影響を及ぼすおそれがあるからである。

【0034】化成皮膜中のフッ素は、アルミニウム皮膜表面をエッチングするために処理液中に存在する遊離フッ素イオンや ZrF_4HPO_4 のようなZrと結合したものなどに起因するものであり、化成皮膜形成時に皮膜中に取り込まれるものである。化成皮膜中のフッ素の含有量は、磁石表面 1m^2 上に形成される皮膜あたり $0.05\text{mg}\sim 100\text{mg}$ が望ましく、 $0.1\text{mg}\sim 50\text{mg}$ がより望ましい。含有量が 0.05mg よりも少ないと十分な耐食性が得られないおそれがあり、 100mg を多いと磁石を部品に組み込む際に使用される接着剤との接着性に影響を及ぼすおそれがあるからである。

【0035】上記の方法によって形成される、構成元素としてチタンおよびジルコニウムから選ばれる少なくとも1種、リン、酸素およびフッ素を含有する化成皮膜の中でも、皮膜表面付近（たとえば、皮膜表面～皮膜表面

から $0.002\mu\text{m}$ の厚み領域）におけるチタンおよび／またはジルコニウムの含有モル数に対するリンの含有モル数の比率が皮膜全体における比率よりも大きい皮膜や、皮膜表面付近におけるチタンおよび／またはジルコニウムの含有モル数に対するリンの含有モル数の比率が1以上、望ましくは2以上、より望ましくは3以上である皮膜が望ましい。皮膜が水分と接触した場合でも、皮膜表面付近に多数安定に存在するリン酸や複合リン酸などが水分を捕捉し、腐食の原因となる水分の磁石表面への到達をよりいっそう抑制できるものと考えられるからである。このような皮膜を形成するためには、処理液中のチタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる少なくとも1種の含有モル数（金属換算）に対するリン酸、縮合リン酸、フィチン酸、フィチン酸の加水分解物およびこれらの塩から選ばれる少なくとも1種の含有モル数（リン換算）の比率が1以上である処理液を用いることが望ましい。

【0036】アルミニウム皮膜の上に化成皮膜を形成する前工程として、ショットピーニング（硬質粒子を衝突させることによって表面を改質する方法）を行ってもよい。ショットピーニングを行うことによって、アルミニウム皮膜の平滑化を行い、薄膜でも優れた耐食性を有する化成皮膜を形成しやすくなることができる。ショットピーニングに用いる粉末としては、形成したアルミニウム皮膜の硬度と同等以上の硬度のものが望ましく、たとえば、スチールボールやガラスビーズなどのようなモース硬度が3以上の球状硬質粉末が挙げられる。該粉末の平均粒度が $30\mu\text{m}$ 未満であるとアルミニウム皮膜に対する押圧力が小さくて処理に時間を要する。一方、 $3000\mu\text{m}$ を越えると表面粗度が荒くなりすぎて仕上がり面が不均一となるおそれがある。したがって、該粉末の平均粒径は、 $30\mu\text{m}\sim 3000\mu\text{m}$ が望ましく、 $40\mu\text{m}\sim 2000\mu\text{m}$ がより望ましい。ショットピーニングにおける噴射圧は、 $1.0\text{kg}/\text{cm}^2\sim 5.0\text{kg}/\text{cm}^2$ が望ましい。噴射圧が $1.0\text{kg}/\text{cm}^2$ 未満であると金属皮膜に対する押圧力が小さくて処理に時間を要し、 $5.0\text{kg}/\text{cm}^2$ を越えると金属皮膜に対する押圧力が不均一になって表面粗度の悪化を招くおそれがあるからである。ショットピーニングにおける噴射時間は、1分～1時間が望ましい。噴射時間が1分未満であると全表面に対して均一な処理ができないおそれがあり、1時間を越えると表面粗度の悪化を招くおそれがあるからである。

【0037】本発明において用いられるFe-B-R系永久磁石における希土類元素（R）は、Nd、Pr、Dy、Ho、Tb、Smのうち少なくとも1種、あるいはさらに、La、Ce、Gd、Er、Eu、Tm、Yb、Lu、Yのうち少なくとも1種を含むものが望ましい。また、通常はRのうち1種をもって足りるが、実用上は2種以上の混合物（ミッシュメタルやジジムなど）を入

手上的便宜などの理由によって用いることもできる。Fe-B-R系永久磁石におけるRの含量は、10原子%未満であると結晶構造が α -Feと同一構造の立方晶組織となるため、高磁気特性、特に高い保磁力(iHc)が得られず、一方、30原子%を越えるとRリッチな非磁性相が多くなり、残留磁束密度(Br)が低下して優れた特性の永久磁石が得られないので、Rの含量は組成の10原子%~30原子%であることが望ましい。

【0038】Feの含量は、65原子%未満であるとBrが低下し、80原子%を越えると高いiHcが得られないので、65原子%~80原子%の含有が望ましい。また、Feの一部をCoで置換することによって、得られる磁石の磁気特性を損なうことなく温度特性を改善することができるが、Co置換量がFeの20%を越えると、磁気特性が劣化するので望ましくない。Co置換量が5原子%~15原子%の場合、Brは置換しない場合に比較して増加するため、高磁束密度を得るのに望ましい。

【0039】Bの含量は、2原子%未満であると菱面体構造が主相となり、高いiHcは得られず、28原子%を越えるとBリッチな非磁性相が多くなり、Brが低下して優れた特性の永久磁石が得られないので、2原子%~28原子%の含有が望ましい。また、磁石の製造性の改善や低価格化のために、2.0wt%以下のP、2.0wt%以下のSのうち、少なくとも1種、合計量で2.0wt%以下を含有していてもよい。さらに、Bの一部を30wt%以下のCで置換することによって、磁石の耐食性を改善することができる。

【0040】さらに、Al、Ti、V、Cr、Mn、Bi、Nb、Ta、Mo、W、Sb、Ge、Sn、Zr、Ni、Si、Zn、Hf、Gaのうち少なくとも1種の添加は、保磁力や減磁曲線の角型性の改善、製造性の改善、低価格化に効果がある。なお、その添加量は、最大エネルギー積(BH)maxを20MGOe以上とするためには、Brが少なくとも9kG以上必要となるので、該条件を満たす範囲で添加することが望ましい。なお、Fe-B-R系永久磁石には、R、Fe、B以外に工業的生産上不可避な不純物を含有するものでも差し支えない。

【0041】また、本発明において用いられるFe-B-R系永久磁石の中で、平均結晶粒径が1 μ m~80 μ mの範囲にある正方晶系の結晶構造を有する化合物を主相とし、体積比で1%~50%の非磁性相(酸化物相を除く)を含むことを特徴とするものは、iHc \geq 1kOe、Br>4kG、(BH)max \geq 10MGOeを示し、(BH)maxの最大値は25MGOe以上に達する。

【0042】なお、本発明の化成皮膜の上に、更に別の皮膜を積層形成してもよい。このような構成を採用することによって、化成皮膜の特性を増強・補完したり、さ

らなる機能性を付与したりすることができる。

【0043】

【実施例】たとえば、米国特許4770723号公報に記載されているようにして、公知の鑄造インゴットを粉碎し、微粉碎後に成形、焼結、熱処理、表面加工を行うことによって得られた17Nd-1Pr-75Fe-7B組成の23mm \times 10mm \times 6mm寸法の焼結磁石(以下「磁石体試験片」と称する)を用いて以下の実験を行った。以下の実験において、アルミニウム皮膜の膜厚は蛍光X線膜厚計を用いて測定した(装置はSFT-7000:セイコー電子社製を使用)。化成皮膜の膜厚はX線光電子分光法(XPS)による皮膜の深さ方向の分析から求めた(装置はESCA-850:島津製作所社製を使用)。皮膜中の各成分の含有量は蛍光X線強度によって測定した(装置はRIX-3000:理学電機社製を使用)。なお、本発明はFe-B-R系焼結磁石への適用に限られるものではなく、Fe-B-R系ボンド磁石に対しても適用できるものである。

【0044】実験例1:磁石体試験片に対し、真空容器内を1 \times 10 $^{-4}$ Pa以下に真空排気し、Arガス圧10Pa、バイアス電圧-400Vの条件下、35分間、スパッタリングを行い、磁石表面を清浄化した。Arガス圧0.2Pa、バイアス電圧-50V、磁石温度250 $^{\circ}$ Cの条件下、ターゲットとして金属アルミニウムを用い、15分間、アークイオンプレーティングを行い、磁石表面にアルミニウム皮膜を形成し、放冷した。得られたアルミニウム皮膜の膜厚は0.5 μ mであった。パルコート3753(製品名・日本パーカライズング社製)35gを水1リットルに溶解し、処理液とした(pH3.8)。この処理液に、上記の磁石表面にアルミニウム皮膜を有する磁石を浴温40 $^{\circ}$ Cで1分間浸漬して化成皮膜を形成した後、100 $^{\circ}$ Cで20分間乾燥処理を行うことによって、アルミニウム皮膜の上に膜厚0.1 μ mのチタン含有化成皮膜を形成した。該化成皮膜中のチタン含有量は10mg(磁石表面1m 2 上あたり)、リン含有量は7mg(同)、酸素含有量は21mg(同)、フッ素含有量は2mg(同)であった。上記の方法で得られた、磁石表面に、アルミニウム皮膜を介して、チタン含有化成皮膜を有する磁石を、温度80 $^{\circ}$ C \times 相対湿度90%の高温高湿条件下にて300時間放置し、耐食性加速試験を行った。試験前後の磁気特性ならびに試験後の外観変化状況を表1に示す。結果として、得られた磁石は、高温高湿条件下に長時間放置しても、磁気特性、外観ともにほとんど劣化することなく、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。

【0045】実験例2:実験例1と同一条件で磁石体試験片を清浄化した後、Arガス圧1Pa、電圧1.5kVの条件下、コーティング材料としてアルミニウムワイヤーを用い、アルミニウムワイヤーを加熱して蒸発させ、イオン化し、1分間、イオンプレーティング法に

て、磁石表面にアルミニウム皮膜を形成し、放冷した。得られたアルミニウム皮膜の膜厚は $0.9\mu\text{m}$ であった。その後、 N_2 ガスからなる加圧気体とともに、平均粒径 $120\mu\text{m}$ 、モース硬度6の球状ガラスビーズ粉末を、噴射圧 $1.5\text{kg}/\text{cm}^2$ にて5分間、アルミニウム皮膜表面に対して噴射して、ショットピーニングを施した。パルコート3756NAおよびパルコート3756NB（いずれも製品名・日本パーカライジング社製）各 10g を水 1 リットルに溶解し、処理液とした（ジルコニウム含有モル数に対するリン含有モル数の比率は $6.2/\text{pH}3.2$ ）。この処理液に、上記の磁石表面にアルミニウム皮膜を有する磁石を浴温 50°C で1分30秒間浸漬して化成皮膜を形成した後、 120°C で20分間乾燥処理を行うことによって、アルミニウム皮膜の上に膜厚 $0.07\mu\text{m}$ のジルコニウム含有化成皮膜を形成した。該化成皮膜中のジルコニウム含有量は 16mg （磁石表面 1m^2 上あたり）、リン含有量は 11mg （同）、酸素含有量は 50mg （同）、フッ素含有量は 3mg （同）であった。上記の方法で得られた、磁石表面に、アルミニウム皮膜を介して、ジルコニウム含有化成皮膜を有する磁石に対して、実験例1と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表1に示す。結果として、得られた磁石は、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。

【0046】実験例3：150個の磁石体試験片（見かけ容量 0.5 リットル、重量 1.6kg ）と直径 0.8mm 、長さ 1mm の短円柱状アルミニウム片（見かけ容量 20 リットル、重量 100kg ）を容積 50 リットルの振動バレル装置の処理室に投入し（合計投入量は処理室内容積の $40\text{vol}\%$ ）、振動数 60Hz 、振動振幅 1.8mm の条件にて乾式的に処理を5時間行い、磁石表面にアルミニウム皮膜を形成した。得られたアルミニウム皮膜の膜厚は $0.05\mu\text{m}$ であった。実験例2に記載の処理液に、上記の磁石表面にアルミニウム皮膜を有する磁石を浴温 50°C で1分30秒間浸漬して化成皮膜を形成した後、 120°C で20分間乾燥処理を行うことによって、アルミニウム皮膜の上に膜厚 $0.08\mu\text{m}$ のジルコニウム含有化成皮膜を形成した。該化成皮膜中のジルコニウム含有量は 16mg （磁石表面 1m^2 上あたり）、リン含有量は 12mg （同）、酸素含有量は 38mg （同）、フッ素含有量は 3mg （同）であった。上記の方法で得られた、磁石表面に、アルミニウム皮膜を介して、ジルコニウム含有化成皮膜を有する磁石に対して、実験例1と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表1に示す。結果として、得られた磁石は、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。

【0047】実験例4：実験例1と同一条件で磁石体試験片を清浄化した後、2.5時間、アークイオンプレーティングを行い、磁石表面にアルミニウム皮膜を形成し、放冷した。得られたアルミニウム皮膜の膜厚は $5\mu\text{m}$

であった。実験例1に記載の処理液に、上記の磁石表面にアルミニウム皮膜を有する磁石を浴温 40°C で1分間浸漬して化成皮膜を形成した後、 100°C で20分間乾燥処理を行うことによって、アルミニウム皮膜の上に膜厚 $0.09\mu\text{m}$ のチタン含有化成皮膜を形成した。該化成皮膜中のチタン含有量は 9mg （磁石表面 1m^2 上あたり）、リン含有量は 6mg （同）、酸素含有量は 20mg （同）、フッ素含有量は 2mg （同）であった。上記の方法で得られた、磁石表面に、アルミニウム皮膜を介して、チタン含有化成皮膜を有する磁石を、温度 $80^\circ\text{C}\times$ 相対湿度 90% の高温高湿条件下にて1000時間放置し、耐食性加速試験を行った。試験前後の磁気特性ならびに試験後の外観変化状況を表2に示す。結果として、得られた磁石は、高温高湿条件下に長時間放置しても、磁気特性、外観ともにほとんど劣化することなく、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。

【0048】実験例5：実験例2と同一条件で10分間、イオンプレーティング法にて、磁石表面にアルミニウム皮膜を形成し、放冷した。得られたアルミニウム皮膜の膜厚は $10\mu\text{m}$ であった。その後、 N_2 ガスからなる加圧気体とともに、平均粒径 $120\mu\text{m}$ 、モース硬度6の球状ガラスビーズ粉末を、噴射圧 $1.5\text{kg}/\text{cm}^2$ にて5分間、アルミニウム皮膜表面に対して噴射して、ショットピーニングを施した。実験例2に記載の処理液に、上記の磁石表面にアルミニウム皮膜を有する磁石を浴温 50°C で1分30秒間浸漬して化成皮膜を形成した後、 120°C で20分間乾燥処理を行うことによって、アルミニウム皮膜の上に膜厚 $0.07\mu\text{m}$ のジルコニウム含有化成皮膜を形成した。該化成皮膜中のジルコニウム含有量は 15mg （磁石表面 1m^2 上あたり）、リン含有量は 12mg （同）、酸素含有量は 47mg （同）、フッ素含有量は 2mg （同）であった。上記の方法で得られた、磁石表面に、アルミニウム皮膜を介して、ジルコニウム含有化成皮膜を有する磁石に対して、実験例4と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表2に示す。結果として、得られた磁石は、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。ジルコニウム含有化成皮膜の皮膜表面～皮膜表面から $0.002\mu\text{m}$ の厚み領域におけるジルコニウムの含有モル数に対するリンの含有モル数の比率をX線光電子分光法（XPS）によって測定したところ（装置はESCA-850：島津製作所社製を使用）、7であった。一方、蛍光X線強度によって測定されたジルコニウムの含有モル数とリンの含有モル数をもとに、化成皮膜全体におけるチタンおよび／またはジルコニウムの含有モル数に対するリンの含有モル数の比率を算出したところ、2であった。

【0049】実験例6：実験例1と同一条件で磁石体試験片を清浄化した後、 Ar ガス圧 $1\times 10^{-2}\text{Pa}$ の条

件下、コーティング材料として金属アルミニウムのインゴットを用い、これを加熱して蒸発させ、50分間、真空蒸着法にて、磁石表面にアルミニウム皮膜を形成し、放冷した。得られたアルミニウム皮膜の膜厚は8 μ mであった。実験例2に記載の処理液に、上記の磁石表面にアルミニウム皮膜を有する磁石を浴温50℃で1分30秒間浸漬して化成皮膜を形成した後、120℃で20分間乾燥処理を行うことによって、アルミニウム皮膜の上に膜厚0.06 μ mのジルコニウム含有化成皮膜を形成した。該化成皮膜中のジルコニウム含有量は15mg

* (磁石表面1m²あたり)、リン含有量は13mg (同)、酸素含有量は35mg (同)、フッ素含有量は2mg (同)であった。上記の方法で得られた、磁石表面に、アルミニウム皮膜を介して、ジルコニウム含有化成皮膜を有する磁石に対して、実験例4と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表2に示す。結果として、得られた磁石は、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。

【0050】

【表1】

	耐食性試験前			耐食性試験後			試験後外観
	Br(kG)	iHc(kOe)	(BH) _{max} (MGOe)	Br(kG)	iHc(kOe)	(BH) _{max} (MGOe)	
実験例1	11.3	16.7	30.6	11.2	16.5	29.8	変化無し
実験例2	11.3	16.6	30.5	11.3	16.4	29.8	変化無し
実験例3	11.4	16.7	30.6	11.1	16.4	29.7	変化無し
比較例1	11.3	16.7	30.5	10.6	15.8	27.3	局部発錆
比較例2	11.4	16.6	30.5	10.1	15.3	26.5	全面激しく発錆

【0051】

※ ※【表2】

	耐食性試験前			耐食性試験後			試験後外観
	Br(kG)	iHc(kOe)	(BH) _{max} (MGOe)	Br(kG)	iHc(kOe)	(BH) _{max} (MGOe)	
実験例4	11.3	16.7	30.6	11.1	16.3	29.6	ピンホール発生 但し発錆は無し
実験例5	11.3	16.7	30.6	11.2	16.5	29.8	変化無し
実験例6	11.3	16.7	30.6	11.2	16.4	29.7	変化無し
比較例3	11.4	16.7	30.6	10.3	15.3	27.5	局部発錆
比較例4	11.4	16.6	30.5	10.8	16.0	28.6	一部Ni皮膜剥離

【0052】比較例1：磁石体試験片を脱脂、酸洗後、亜鉛4.6g/l、リン酸塩17.8g/lからなる浴温70℃の処理液に浸漬し、磁石表面に膜厚1 μ mのリン酸塩皮膜を形成した。得られた磁石に対して、実験例1と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表1に示す。結果として、得られた磁石は、磁気特性の劣化と発錆を招いた。

【0053】比較例2：磁石体試験片に対して、実験例1と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表1に示す。結果として、磁石体試験片は、磁気特性の劣化と発錆を招いた。

【0054】比較例3：実験例5でショットピーニングを施した磁石表面にアルミニウム皮膜を有する磁石に対して、実験例4と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表2に示す。結果として、得られた磁石は、磁気特性の劣化と発錆を招いた。

【0055】比較例4：実験例5でショットピーニングを施した磁石表面にアルミニウム皮膜を有する磁石を清浄化した後、水酸化ナトリウム300g/l、酸化亜鉛40g/l、塩化第二鉄1g/l、ロッセル塩30g/l、浴温23℃の処理液に浸漬し、アルミニウム皮膜★

★面を亜鉛に置換した。さらに、硫酸ニッケル240g/l、塩化ニッケル48g/l、炭酸ニッケル適量(pH調整)、ほう酸30g/lからなる浴温55℃、pH4.2のめっき液を用い、電流密度1.8A/dm²の条件にて電気めっきを行い、表面が亜鉛に置換されたアルミニウム皮膜の上に膜厚が0.9 μ mのニッケル皮膜を形成した。得られた磁石に対して、実験例4と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表2に示す。結果として、得られた磁石は、磁気特性の劣化を招き、ニッケル皮膜の一部が剥離した。

【0056】

【発明の効果】本発明の、Fe-B-R系永久磁石表面に、アルミニウム皮膜を介して、構成元素としてジルコニウムおよびチタンから選ばれる少なくとも1種、リン、酸素およびフッ素を含有する化成皮膜を有する永久磁石は、該化成皮膜がアルミニウム皮膜を介して磁石上に強固に密着しているため耐食性に優れ、温度80℃×相対湿度90%の高温高湿条件下に長時間放置しても磁気特性が劣化することなく、安定した高い磁気特性を発揮する。なおかつ、皮膜中に六価クロムを含有しない。

PTO 2003-1062

Japan, Kōkai

P2000-150216A

ANTICORROSIVE PERMANENT MAGNET AND METHOD OF MANUFACTURING SAME

[Taishokusei Eikyū Jishaku Oyobi Sono Seizō Hōhō]

Takeshi NISHIUCHI et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Washington, D.C.

January 2003

Translated by: Schreiber Translations, Inc.

Country : Japan
Document No. : P2000-150216
Document Type : Kōkai
Language : Japanese
Inventor(s) : Takeshi NISHIUCHI, Masayuki
YOSHIMURA, Fumiaki KIKUI
Applicant(s) : Sumitomo Special Metals Co.,
Ltd.
IPC : H01F 1/08, C22C 38/00, H01F
1/053 //C23C 14/08
Application Date : September 9, 1999
Priority No. : Hei 10-256516
Priority Date : September 10, 1998
Country of Priority
Claim : Japan (JP)
Publication Date : May 30, 2000
Foreign Language Title : Taishokusei Eikyū Jishaku Oyobi
Sono Seizō Hōhō
English Title : ANTICORROSIVE PERMANENT MAGNET
AND METHOD OF MANUFACTURING
SAME

[Abstract]

[Problem] To provide an Fe-B-R permanent magnet, and method of manufacturing the same, having on a magnetic surface an anticorrosive film with good adhesion to the magnet, the magnetic characteristics of which do not deteriorate even when placed for long periods under conditions of a temperature of 80°C and a relative humidity of 90 percent, affording stable, good magnetic characteristics, without the presence of hexavalent chromium in the film.

[Solution] [The magnet is] characterized by having a chemical conversion film comprising zirconium and/or titanium; phosphorus; oxygen; and fluorine over an aluminum film on an Fe-B-R permanent magnet surface.

[Claims]

[Claim 1] A permanent magnet characterized by having a chemical conversion film comprising zirconium and/or titanium; phosphorus; oxygen; and fluorine over an aluminum film on the surface of an Fe-B-R permanent magnet.

¹ Numbers in the margin indicate pagination in the foreign document.

[Claim 2] The permanent magnet of claim 1 further characterized in that the thickness of said aluminum film is from 0.01 to 50 μm .

[Claim 3] The permanent magnet of claim 1 further characterized in that the thickness of said chemical conversion film is from 0.01 to 1 μm .

[Claim 4] The permanent magnet of claim 1 further characterized in that the content of titanium and/or zirconium in the chemical conversion film is from 0.1 to 100 mg per square meter of film formed on said magnetic surface.

[Claim 5] The permanent magnet of claim 1 further characterized in that the content of phosphorus in said chemical conversion film is from 0.1 to 100 mg per square meter of film formed on said magnetic surface.

[Claim 6] The permanent magnet of claim 1 further characterized in that said content of oxygen in said chemical conversion films is from 0.2 to 300 mg per square meter of film formed on said magnetic surface.

[Claim 7] The permanent magnet of claim 1 further characterized in that the content of fluorine in said chemical conversion film is from 0.05 to 100 mg per square meter of film formed on said magnetic surface.

[Claim 8] The permanent magnet of claim 1 further characterized in that the ratio of the number of moles of phosphorus to the number of moles of titanium and/or zirconium in the vicinity of said chemical conversion film layer is greater than the ratio of the overall chemical conversion film.

[Claim 9] The permanent magnet of claim 1 further characterized in that the ratio of the number of moles of phosphorus to the number of moles of titanium and/or zirconium in the vicinity of said chemical conversion film layer is greater than or equal to 1.

[Claim 10] A method of manufacturing a permanent magnet characterized in that an aluminum film is formed on the surface of an Fe-B-R permanent magnet, after which, over said aluminum film, a treatment solution comprising a titanium compound and/or a zirconium compound; at least one member selected from among the group consisting of phosphorus, condensed phosphoric acid, phytic acid, hydrolates of phytic acid, and salts thereof; and a fluorine compound is coated and dried to form a chemical conversion film comprising either or both titanium and zirconium; phosphorus; oxygen; and fluorine.

[Claim 11] The manufacturing method of claim 10 further characterized in that said aluminum film is formed by vapor phase epitaxy.

[Claim 12] The manufacturing method of claim 11 further characterized in that said aluminum film is formed to a thickness of from 0.01 to 50 μm .

[Claim 13] The manufacturing method of claim 10 further characterized in that an Fe-B-R permanent magnet and an aluminum piece are placed in a processing vessel, subjected to vibration within said processing vessel, and/or agitated to form said aluminum film.

[Claim 14] The manufacturing method of claim 13 further characterized in that said aluminum film is formed to a thickness of from 0.01 to 1 μm .

[Claim 15] The manufacturing method of claim 10 further characterized in that the ratio of the number of moles (based on phosphorus) of the one or more members selected from among the group consisting of phosphorus, condensed phosphoric acid, phytic acid, phytic acid hydrolate, and salts thereof to the number of moles (based on metal) of titanium compound and/or zirconium compound in said treatment solution is greater than or equal to 1.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[**Technical Field of the Invention**] The present invention relates Fe-B-R permanent magnets having good anticorrosive films, and methods of manufacturing the same. More specifically, it relates to an Fe-B-R permanent magnet, and method of manufacturing the same, having on a magnetic surface an anticorrosive film with good adhesion to the magnet, the magnetic characteristics of which do not deteriorate even when placed for long periods under conditions of a temperature of 80°C and a relative humidity of 90 percent, affording stable, good magnetic characteristics without the presence of hexavalent chromium in the film.

[0002]

[**Prior Art**] Fe-B-R permanent magnets, typified by Fe-B-Nd permanent magnets, are employed in a variety of applications because they are made from more richly abundant and inexpensive materials than Sm-Co permanent magnets and afford good magnetic characteristics. However, since Fe-B-R permanent magnets contain highly reactive R and Fe, they tend to oxidize and corrode in the atmosphere. When they are employed without any surface treatment, the presence of just a slight quantity of acid, alkali, moisture, or the like on the surface results in corrosion of the surface and the formation of rust. This results in deterioration and variation in magnetic characteristics. Further, when a rusted magnet is incorporated into a device such

as a magnetic circuit, there is a risk that the rust will scatter and contaminate surrounding parts.

[0003]

[Problems to Be Solved by the Invention] Based on the above problems, to provide improvement in the corrosive properties of Fe-B-R permanent magnets, a magnet obtained by forming a corrosion-resistant metal plating film by a wet method such as electroless plating or electroplating on the surface of a magnet has been proposed (see Japanese Patent Publication No. Hei 3-74012). However, in this method, the acid solution or alkali solution employed as a pretreatment prior to plating sometimes remains in the pores of the magnet, corroding the magnet over time. Further, since the magnet has poor resistance to chemicals, the magnetic surface sometimes corrodes during plating treatment. Still further, even when a metal coating film is formed on the magnet surface as stated above, anticorrosion testing under conditions of a temperature of 60°C and a relative humidity of 90% sometimes leads to a deterioration in magnetic characteristics of more than 10 percent of the initial values after 100 h.

/3

[0004] Further, a method of forming an oxidation-resistant chemical conversion film such as a phosphate film or chromate

film on the surface of an Fe-B-R permanent magnet has been proposed (see Japanese Patent Publication No. Hei 4-22008). Although the film obtained by this method affords good adhesion to the magnet, anticorrosion testing under conditions of a temperature of 60°C and a relative humidity of 90% sometimes leads to a deterioration in magnetic characteristics of more than 10 percent of the initial values after 300 h.

[0005] Further, a method of chromate treatment following the formation of an aluminum film by vapor phase epitaxy has been proposed as a method of improving the corrosion resistance of Fe-B-R permanent magnets (see Japanese Patent Publication No. Hei 6-66173). Although this method affords substantial improvement in the corrosion resistance of magnets, since the chromate treatment employed utilizes environmentally undesirable hexavalent chromium, the method of processing the waste solution is complex. Further, the film obtained by this method comprises trace quantities of hexavalent chromium, creating concern regarding the effect on the human body resulting from handling of magnets.

[0006] Accordingly, the present invention has for its object to provide an Fe-B-R permanent magnet, and method of manufacturing the same, having on a magnetic surface an anticorrosive film with good adhesion to the magnet, the magnetic characteristics of which do not deteriorate even when placed for long periods under conditions of a temperature of 80°C and a relative humidity of 90 percent, affording stable, good magnetic characteristics without the presence of hexavalent chromium in the film.

[0007]

[Means of Solving the Problems] Based on the above-described problems, the present inventors conducted various research, resulting the discovery that by forming an aluminum film on the surface of an Fe-B-R permanent magnet and then forming thereover a chemical conversion film comprising constituent elements in the form of titanium and/or zirconium, the chemical conversion film bonded firmly to the magnet through the aluminum layer and afforded good resistance to corrosion.

[0008] The present invention was devised based on this discovery. As stated in claim 1, it is characterized by having a chemical conversion film comprising zirconium and/or titanium; phosphorus; oxygen; and fluorine over an aluminum film on the surface of an Fe-B-R permanent magnet. Further, the permanent magnet of claim 2 consists of the permanent magnet of claim 1 further

characterized in that the thickness of the aluminum film is from 0.01 to 50 μm . Still further, the permanent magnet of claim 3 consists of the permanent magnet of claim 1 further characterized in that the thickness of the chemical conversion film is from 0.01 to 1 μm . Still further, the permanent magnet of claim 4 consists of the permanent magnet of claim 1 further characterized in that the content of titanium and/or zirconium in the chemical conversion film is from 0.1 to 100 mg per square meter of film formed on the magnetic surface. Still further, the permanent magnet of claim 5 consists of the permanent magnet of claim 1 further characterized in that the content of phosphorus in the chemical conversion film is from 0.1 to 100 mg per square meter of film formed on the magnetic surface. Still further, the permanent magnet of claim 6 consists of the permanent magnet of claim 1 further characterized in that the content of oxygen in the chemical conversion films is from 0.2 to 300 mg per square meter of film formed on the magnetic surface. Still further, the permanent magnet of claim 7 consists of the permanent magnet of claim 1 further characterized in that the content of fluorine in the chemical conversion film is from 0.05 to 100 mg per square meter of film formed on the magnetic surface. Still further, the permanent magnet of claim 8 consists of the permanent magnet of claim 1 further characterized in that the ratio of the number of

moles of phosphorus to the number of moles of titanium and/or zirconium in the vicinity of the chemical conversion film layer is greater than the ratio of the overall chemical conversion film. Still further, the permanent magnet of claim 9 consists of the permanent magnet of claim 1 further characterized in that the ratio of the number of moles of phosphorus to the number of moles of titanium and/or zirconium in the vicinity of the chemical conversion film layer is greater than or equal to 1. Still further, the method of manufacturing a permanent magnet of the present invention is characterized in that an aluminum film is formed on the surface of an Fe-B-R permanent magnet, after which, over the aluminum film, a treatment solution comprising a titanium compound and/or a zirconium compound; at least one member selected from among the group consisting of phosphorus, condensed phosphoric acid, phytic acid, hydrolates of phytic acid, and salts thereof; and a fluorine compound is coated and dried to form a chemical conversion film comprising titanium and/or zirconium; phosphorus; oxygen; and fluorine. Still further, the manufacturing method of claim 11 consists of the manufacturing method of claim 10 further characterized in that the aluminum film is formed by vapor phase epitaxy. Still further, the manufacturing method of claim 12 consists of the manufacturing method of claim 11 further characterized in that

the aluminum film is formed to a thickness of from 0.01 to 50 μm . Still further, the manufacturing method of claim 13 consists of the manufacturing method of claim 10 further characterized in that an Fe-B-R permanent magnet and an aluminum piece are placed in a processing vessel, subjected to vibration within the processing vessel, and/or agitated to form the aluminum film. Still further, the manufacturing method of claim 14 consists of the manufacturing method of claim 13 further characterized in that the aluminum film is formed to a thickness of from 0.01 to 1 μm . Still further, the manufacturing method of claim 15 consists of the manufacturing method of claim 10 further characterized in that the ratio of the number of moles (based on phosphorus) of the one or more members selected from among the group consisting of phosphorus, condensed phosphoric acid, phytic acid, phytic acid hydrolates, and salts thereof to the number of moles (based on metal) of titanium compound and/or zirconium compound in the treatment solution is greater than or equal to 1.

[0009]

/4

[Modes of Implementing the Present Invention] The permanent magnet of the present invention is characterized by having a chemical conversion film comprising either or both zirconium and

titanium; phosphorus; oxygen; and fluorine over an aluminum film on the surface of an Fe-B-R permanent magnet.

[0010] The method of forming the aluminum film on the surface of the Fe-B-R permanent magnet is not specifically limited.

However, since the magnet and the aluminum film tend to oxidize and corrode, the method of vapor phase epitaxy and the method in which an Fe-B-R permanent magnet and an aluminum piece are placed in a processing vessel, subjected to vibration within the processing vessel, and/or agitated to form the aluminum film, described further below, are examples of desirable methods.

[0011] (1) The vapor phase epitaxy method

Examples of vapor phase epitaxy methods suitable for use in forming the aluminum film are known methods such as vacuum evaporation, ion sputtering, and ion plating. The aluminum film may be formed under the conditions normally employed in each of these methods. However, the use of the vacuum evaporation and ion sputtering methods is desirable from the perspectives of the density and uniformity of thickness of the film formed and the rate of film formation. It is also possible to employ known methods of cleaning, such as washing, degreasing, and sputtering, on the surface of the magnet prior to film formation.

[0012] The temperature of the magnet during film formation is desirably set to from 200 to 500 . When the temperature is below

200 , a film having good adhesion to the surface of the magnet may not be obtained, and when 500 is exceeded, the film cracks during the cooling process following film formation and the film may separate from the magnet.

[0013] When the thickness of the aluminum film is less than 0.01 μm , good resistance to corrosion may not be achieved. When 50 μm is exceeded, not only does the cost of manufacturing increase, but the effective volume of the magnet decreases. Thus, a thickness of from 0.01 to 50 μm is desirably and a thickness of 0.05 to 25 μm is preferred.

[0014] (2) The method of placing an Fe-B-R permanent magnet and an aluminum piece in a processing vessel, subjecting them to vibration within the processing vessel, and/or agitating them to form the aluminum film

The aluminum pieces employed in this method may be acicular (wire-shaped), cylindrical, block-shaped, or the like. However, pieces that are acicular in shape and have pointed ends, and cylindrical pieces are preferred from the perspective of efficiently producing aluminum micropowder serving as the structural source of the aluminum film.

[0015] The size (major axis) of the aluminum pieces is desirably from 0.05 to 10 mm, preferably from 0.3 to 5 mm, and still more preferably, from 0.5 to 3 mm, from the perspective of efficient

generation of aluminum micropowder. The aluminum pieces may be identical in shape and of identical size, or may be a mixture of varying shapes and sizes.

[0016] The vibrating and/or agitating of the magnet and the aluminum pieces are desirably conducted by a dry method due to the tendency of the two to oxidize, and may be conducted in air at ordinary temperature. The processing vessel employed in the present invention need not be a complex device. For example, the processing chamber of a barrel device may be employed. Any known barrel device, such as a rotating, vibrating, or centrifugal barrel device, may be employed. When a rotating device is employed, the rotational speed is desirably from 20 to 50 rpm. When a vibrating device, the frequency is desirably from 50 to 100 Hz and the amplitude is desirably from 0.3 to 10 mm. When a centrifugal device, the rotational speed is desirably from 70 to 200 rpm.

[0017] The quantity of aluminum pieces and magnets placed within the processing vessel is desirably from 20 to 90 volume percent of the volume of the processing vessel. A quantity of less than 20 volume percent is impractical because of the amount being processed, and a film cannot be efficiently formed when the quantity exceeds 90 volume percent. The ratio of magnets to aluminum pieces placed in the processing vessel is desirably not

greater than 3 as a volume ratio (magnets/aluminum pieces). When the volume ratio exceeds 3, an impractical period of time is required to form the film. Although the processing time depends on the quantity being processed, it is normally from about 1 hour to 10 hours.

[0018] In the above-described methods, aluminum micropowder generated by the aluminum pieces is coated onto the surface of the magnets, forming an aluminum film. The mechanism by which the aluminum micropowder adheres to the surface of the magnets is thought to be a type of mechanical reaction. The aluminum micropowder firmly adheres to the surface of the magnets, and the aluminum film obtained exhibits good resistance to corrosion. From the perspective of ensuring adequate resistance to corrosion, as stated above, the thickness is desirably not less than $0.01\text{ }\mu\text{m}$. The upper limit of the thickness is not specifically limited. However, when the film thickness exceeds $1\text{ }\mu\text{m}$, the time required to form the aluminum film is quite long. Thus, this method can be suitably used to form aluminum films that do not exceed $1\text{ }\mu\text{m}$ in thickness.

[0019] Following formation of the aluminum film on the surface of the magnet, a heat treatment can be employed to heighten bonding between the surface of the magnet and the aluminum film. When the temperature employed in the heat treatment is less than $200\text{ }^{\circ}\text{C}$,

there is a possibility that the interface reaction between the magnet and the aluminum film will progress inadequately, precluding an increase in adhesion. When this temperature exceeds 500 , the magnetic characteristics of the magnet tend to deteriorate, and there is a risk that the aluminum film will melt. Accordingly, the heat treatment is desirably conducted at from 200 to 500 , with from 200 to 250 being preferred from the perspectives of ease of production and manufacturing cost.

/5

[0020] The method of forming over the aluminum film a chemical conversion film comprising constituent elements in the form of titanium and/or zirconium; oxygen; and fluorine will be described next. One example of this method is the application and drying of a treatment solution comprising a titanium compound and/or a zirconium compound; at least one member selected from among the group consisting of phosphorus, condensed phosphoric acid, phytic acid, hydrolates of phytic acid, and salts thereof; and a fluorine compound is coated and dried to form a chemical conversion film comprising titanium and/or zirconium; phosphorus; oxygen; and fluorine.

[0021] The treatment solution is prepared by dissolving in water a titanium compound and/or a zirconium compound; at least one member selected from among the group consisting of phosphorus,

condensed phosphoric acid, phytic acid, hydrolates of phytic acid, and salts thereof; and a fluorine compound.

[0022] Examples of the titanium compound contained in the treatment solution are: fluorotitanate; alkali metal salts, alkaline-earth metal salts, and ammonium salts of fluorotitanic acid; and sulfates and nitrates of titanium. Examples of the zirconium compound are fluorozeironic acid; alkali metal salts, alkaline-earth metal salts, and ammonium salts of fluorozeironic acid; and sulfates and nitrates of zirconium. The content in the treatment solution of the titanium compound and/or zirconium compound is, based on metal, desirably from 1 to 2,000 ppm, preferably 10 to 1,000 ppm. A content of less than 1 ppm runs the risk of precluding a chemical conversion film, and a content exceeding 2,000 ppm tends to raise the cost.

[0023] Examples of condensed phosphoric acids that may be employed in the treatment solution are: pyrophosphoric acid, tripolyphosphoric acid, metaphosphoric acid, and ultraphosphoric acid. Examples of hydrolates of phytic acid that are suitable for use are: diphosphoric esters, triphosphoric esters, tetraphosphoric esters, and pentaphosphoric esters of myo-inositol. Examples of salts of phosphoric acid, condensed phosphoric acid, phytic acid, and phytic acid hydrolates that are suitable for use are: various ammonium salts, alkali metal

salts, and alkaline-earth metal salts. When employing phosphoric acid, condensed phosphoric acid, and salts thereof, the content in the treatment solution, based on phosphoric acid, is desirably from 1 to 2,000 ppm, preferably 5 to 1,000 ppm. A content of less than 1 ppm runs the risk of precluding the formation of a chemical conversion film. A content exceeding 2,000 ppm runs the risk of affecting adhesion of the chemical conversion film to the magnet. For the same reasons, when employing phytic acid, hydrolates of phytic acid, and salts thereof, the content in the treatment solution, based on phytic acid, is desirably from 50 to 10,000 ppm, preferably from 100 to 5,000 ppm.

[0024] In addition to the above-listed fluorotitanic acid, salts thereof, fluoro-zirconic acid, and salts thereof, it is possible to employ hydrofluoric acid, ammonium fluoride, ammonium hydrogen fluoride, sodium fluoride, and sodium hydrogen fluoride. The content of the fluorine compound in the treatment solution, as a fluorine concentration, is desirably from 10 to 10,000 ppm, preferably from 50 to 5,000 ppm. A content of less than 10 ppm runs the risk of precluding efficient etching of the aluminum film surface, and a content exceeding 10,000 ppm accelerates the rate of etching beyond the film-forming rate, making it difficult to form a uniform film.

[0025] The treatment solution is desirably adjusted to from pH 1 to 6. At lower than a pH of 1, there is a risk of excessive etching of the aluminum film surface, and at greater than pH 6, the stability of the processing solution is affected.

[0026] In addition to the above-described components, the following may also be added to the treatment solution to improve chemical conversion treatment reactivity, the stability of the treatment solution, adhesion of the chemical conversion film to the magnet, and adhesion to the adhesive employed when the magnet is incorporated into a device: organic acids such as tannic acid, oxidizing agents (hydrogen peroxide, hydrochloric acid, and salts thereof; nitrous acid and salts thereof; nitric acid and salts thereof; tungstic acid and salts thereof; and molybdic acid and salts thereof), water-soluble polyamides, and other water-soluble resins.

[0027] When the treatment solution itself lacks storage stability, it can be prepared immediately prior to use. Examples of treatment solutions suitable for use in the present invention include treatment solutions prepared from Parcoat 3753 (product name, made by Nihon Parkerizing Co., Ltd.) or Parcoat 3756NA or Parcoat 3756NB (both products made by Nihon Parkerizing Co., Ltd.).

[0028] The treatment solution can be applied to the surface of the aluminum film by immersion, spraying, spin-coating, or the like. During coating, the temperature of the treatment solution is desirably from 20 to 80 . When this temperature is less than 20 , there is a risk that the reaction will not progress, and when it exceeds 80 , there is a risk that the stability of the treatment solution will be affected. The treatment period is normally from 10 seconds to 10 minutes.

[0029] After applying the treatment solution to the surface of the aluminum film, drying is conducted. Since adequate drying cannot be achieved at a drying temperature of less than 50 , there is a risk of deterioration of external appearance and of an effect on adhesion to the adhesive employed when the magnet is incorporated into a product. When 250 is exceeded, there is a risk that the chemical conversion film that is formed will deteriorate. Accordingly, the drying temperature is desirably from 50 to 250 , with a temperature of from 50 to 150 being desirable from the perspectives of production efficiency and manufacturing cost. The drying time is normally from 5 seconds to 1 hour.

/6

[0030] A chemical conversion film comprising constituent elements in the form of titanium and/or zirconium; phosphorus; oxygen; and

fluorine that is formed by the above-described method is firmly bonded to the magnet through the aluminum layer. Thus, adequate resistance to corrosion is achieved so long as the film thickness is not less than 0.01 μm . Further, during chemical conversion, the phosphoric acid, compound phosphoric acid, and the like in the treatment solution react with the materials of the magnet in the form of Nd and Fe on the surface of the magnet, forming a passive film. Even when there is a portion in which the aluminum film has not been completely formed, there is thought to be compensation for resistance to corrosion in that portion. The maximum thickness of the chemical conversion film is not specifically limited. However, from the perspectives of reducing the size of the magnet and reducing the manufacturing cost, a thickness of not greater than 1 μm is desirable, with a thickness of not greater than 0.3 μm being preferred.

[0031] The content of titanium and/or zirconium in the chemical conversion film is desirably from 0.1 to 100 mg, preferably from 1 to 50 mg, per square meter of the film formed on the magnet surface. A content of less than 0.1 mg runs the risk of precluding adequate resistance to corrosion. And a content exceeding 100 mg is undesirable from the perspective of increasing cost.

[0032] The content of phosphorus in the chemical conversion film is desirably from 0.1 to 100 mg, preferably from 1 to 50 mg, per square meter of the film formed on the magnet surface. A content of less than 0.1 mg runs the risk of precluding adequate resistance to corrosion. A content exceeding 100 mg is undesirable from the perspective of affecting adhesion to the adhesive employed when the magnet is incorporated into a device.

[0033] The oxygen in the chemical conversion film is desirably present in a state bonded to the titanium, zirconium, or phosphorus, or as the constituent element of an organic acid added to the treatment solution to improve adhesion to the adhesive employed when the magnet is incorporated into a device. The content of oxygen in the chemical conversion film is desirably from 0.2 to 300 mg per square meter of the film on the magnet surface. When the content is less than 0.2 mg, there is a risk that adequate resistance to corrosion will not be achieved. When the content exceeds 300 mg, there is a risk of affecting adhesion to the adhesive employed when the magnet is incorporated into a device.

[0034] The fluorine in the chemical conversion film results from free fluorine ions or fluorine bonded to Zr such as ZrF_4HPO_4 that is present in the treatment solution to etch the aluminum film surface, and is incorporated into the film during formation of

the chemical conversion film. The content of fluorine in the chemical conversion film is desirably from 0.05 to 100 mg, preferably 0.1 to 50 mg, per square meter of the film formed on the magnet surface. When the content is less than 0.05 mg, there is a risk that adequate resistance to corrosion will not be achieved, and when the content exceeds 100 mg, there is a risk of affecting adhesion to the adhesive employed when the magnet is incorporated into a device.

[0035] Among chemical conversion films formed by the above-described method and comprising constituent elements in the form of titanium and/or zirconium; phosphorus; oxygen; and fluorine, those films in which the ratio of the number of moles of phosphorus to the number of moles of titanium and/or zirconium in the vicinity of the film surface (for example, in the area running from the film surface to a depth of 0.002 μm from the film surface), and those films in which the ratio of the number of moles of phosphorus to the number of moles of titanium and/or zirconium in the vicinity of the film surface is not less than 1, preferably not less than 2, and more preferably, not less than 3, are desirable. This is because, even when the film comes in contact with moisture, the phosphoric acid, compound phosphorus, and the like for the most part stably present in the vicinity of the film surface are thought to capture the moisture and prevent

the moisture causing corrosion from reaching the surface of the magnet. In forming such a film, a treatment solution in which the ratio of the number of moles (based on metal) of the titanium compound and/or zirconium compound to the number of moles (based on phosphorus) of the one or more members selected from the group consisting of phosphoric acid, condensed phosphoric acid, phytic acid, hydrolates of phytic acid, and salts thereof is not less than 1 is desirable employed.

[0036] As a step preceding the formation of a chemical conversion film on the aluminum film, shot peening (a method of improving the surface by bombarding it with shot) may be employed.

Conducting shot peening smooths out the aluminum film, tending to form a thin chemical conversion film having good resistance to corrosion. A powder that is as hard or harder than the aluminum film that has been formed is desirably employed as the powder in shot peening. Examples are steel balls, glass beads, and other spherical hard powders with a Mohs hardness of 3 or above. When the average grain diameter of the powder is less than 30 μm , the pressing force applied to the aluminum film is small and a long time is required for treatment. When the average grain diameter exceeds 3,000 μm , the roughness of the surface tends to become excessive and the finished surface tends to become nonuniform. Thus, from 30 to 3,000 is desirable, with from 40 to 2,000 being

preferred. The spraying pressure in shot peening is desirably from 1.0 to 5.0 kg/cm². When the spraying pressure is less than 1.0 kg/cm², the pressing force on the metal film is small and a long time is required for treatment. When 5.0 kg/cm² is exceeded, the pressing force on the metal film becomes nonuniform and the surface roughness tends to deteriorate. The period of spraying during shot peening is desirably from 1 minute to 1 hour. A spraying time of less than one minute runs the risk of not being able to yield a fully uniform surface, and a spraying time exceeding 1 hour tends to result in deterioration of surface roughness.

[0037] The rare element (R) in the Fe-B-R permanent magnet employed in the present invention is desirably at least one from among Nd, Pr, Dy, Ho, Tb, and Sm, or at least one from among La, Ce, Gd, Er, Eu, Tm, Yb, Lu, and Y. Normally, one type of R suffices, but in practice, the incorporation of a mixture of two or more (such as misch metals and "jijimu") is convenient. When

/7

the content of R in the Fe-B-R permanent magnet is less than 10 atomic percent, the crystalline structure assumes a cubic system composition identical to the structure of α -Fe, precluding the obtaining of good magnetic characteristics and a high coercivity (iHc). When 30 atomic percent is exceeded, the R-rich

nonmagnetic phase increases, the residual magnetic flux density (Br) drops, and a permanent magnet with good characteristics cannot be achieved. Thus, the quantity of R is desirably 10 to 30 atomic percent of the composition.

[0038] When the content of Fe is less than 65 atomic percent, Br drops, so a content of from 65 to 80 atomic percent is desirable. Substituting Co for part of the Fe improves the temperature characteristics without compromising the magnetic characteristics of the magnet obtained. However, when the level of Co substitution exceeds 20 percent of the Fe, magnetic characteristics deteriorate undesirably. When the level of Co substitution is from 5 to 15 atomic percent, the Br increases relative to when there is no substitution of Co, desirably yielding a higher magnetic flux density.

[0039] When the content of B is less than 2 atomic percent, a rhombohedral structure becomes the main phase, precluding the obtaining of a high iHc. When 28 atomic percent is exceeded, the B-rich nonmagnetic phase increases and the Br drops, precluding the obtaining of a permanent magnet with good characteristics. Thus, a content of from 2 to 28 atomic percent is desirable. To improve the structural properties of the magnet and lower its cost, at least 2.0 weight percent of P and/or 2.0 weight percent or less of S totaling not more than 2.0 weight percent can be

incorporated. Not more than 30 weight percent of B can also be replaced with C to improve the resistance to corrosion of the magnet.

[0040] The addition of at least one from among Al, Ti, V, Cr, Mn, Bi, Nb, Ta, Mo, W, Sb, Ge, Sn, Zr, Ni, Si, Zn, Hf, and Ga has the effects of improving coercivity and the squareness of the demagnetization curve, improving manufacturing properties, and reducing cost. Obtaining an energy product (BH) max of 20 MGOe or above requires a Br of at least 9 kG, so the quantity added desirably falls within the range satisfying this condition. In addition to R, Fe, and B, impurities essential for industrial production may also be added.

[0041] Fe-B-R permanent magnets employed in the present invention that are characterized by having a principal phase in the form of a compound having a square crystalline structure in which the range of the average crystal diameter is from 1 to 80 μm and by comprising a nonmagnetic phase (excluding oxide phases) with a specific volume of from 1 to 50 percent exhibit $iH_c > 1 \text{ kOe}$, $Br > 4 \text{ kG}$, $(BH)_{\text{max}} \geq 10 \text{ MGOe}$, and achieve a (BH) max of 25 MGOe or above.

[0042] Other films may be laminated onto the chemical conversion film of the present invention. The use of such a configuration can be used to strengthen and complete the chemical conversion film as well as impart other functions.

[0043]

[**Embodiments**] As described in U.S. Patent No. 4,770,723, a known cast ingot was pulverized to form a micropowder. This was shaped, sintered, and surface processed to obtain a sintered magnet measuring 23 x 10 x 6 mm and having a 17Nd-1Pr-75-Fe-7B composition (referred to hereinafter as the "test magnet"), and the following testing was conducted. In these tests, the thickness of the aluminum film was measured with a fluorescent X-ray film thickness tester (the device employed was an SFT-7000 made by Seiko Electronics). The film thickness of the chemical conversion film was determined by depthwise analysis of the film by X-ray electron spectroscopy (XPS) (the device employed was an ESCA-850 made by Shimatsu Seisakujo). The content of each component in the film was measured by fluorescent X-ray intensity (the device employed was an RIX-3000 made by Rigaku Denki). The present invention is not limited to application to Fe-B-R sintered magnets, but may also be applied to Fe-B-R bonded magnets.

[**0044**] Embodiment 1: The magnetic surface of test magnets was cleaned by sputtering for 35 min under conditions of a bias voltage of 400 V and an Ar gas pressure of 10 Pa in a vacuum vessel that had been evacuated to 1×10^{-4} Pa or less. Arc ion plating was conducted for 15 min using metallic aluminum as the

target under conditions of a magnet temperature of 250°C, a bias voltage of -50, and an Ar gas pressure of 0.2 Pa to form an aluminum film on the surface of the magnets, and the magnets were allowed to cool. The thickness of the aluminum film obtained was 0.5 μm . A 35 g quantity of Parcoat 3753 (product name, made by Nihon Parkerizing Co.) was dissolved in one liter of water to prepare a treatment solution (pH 3.8). The above-described magnets having an aluminum film on their surfaces were immersed for 1 min at a bath temperature of 40°C in this treatment solution to form a chemical conversion layer, after which drying was conducted for 20 min at 100°C to form a titanium-comprising chemical conversion film 0.1 μm in thickness on the aluminum film. The titanium content of this chemical conversion film was 10 mg (per square meter of magnet surface), the phosphorus content was 7 mg (same), the oxygen content was 21 mg (same), and the fluorine content was 2 mg (same). The surfaces of the magnets were subjected to an accelerated corrosion resistance test by placing the magnets having the titanium-comprising chemical conversion film over an aluminum film in high-temperature, high-humidity conditions of a temperature of 80°C and a relative humidity of 90 percent for 300 h. Table 1 shows the magnetic characteristics after the test and how the external appearance changed. The results indicate that the magnets

obtained underwent almost no change in magnetic characteristics or external appearance and fully satisfied corrosion resistance requirements even when placed for an extended period under conditions of high temperature and high humidity.

/8

[0045] Embodiment 2: Test magnets were cleaned under the same conditions as in Embodiment 1. An aluminum film was then formed on the surfaces of the magnets by ion plating by heating an aluminum wire as coating material under conditions of a voltage of 1.5 kV and an Ar gas pressure of 1 Pa to vaporize the aluminum wire, and the magnets were cooled. The thickness of the aluminum film obtained was 0.9 μm . Subsequently, a spherical glass bead powder with an average particle size of 120 μm and a Mohs hardness of 6 was sprayed with pressurized gas in the form of N_2 at a pressure of 1.5 kg/cm^2 for 5 min onto the outer surface of the aluminum film to conduct shot peening. A 10 g quantity of Parcoat 3756NA and an identical quantity of Parcoat 3756NB (both products made by Nihon Parkerizing Co.) were dissolved in one liter of water to prepare a treatment solution (the ratio of the number of moles of phosphorus to the number of moles of zirconium contained being 6.2, and the pH 3.2). The above-described magnets having an aluminum film on the surfaces thereof were immersed for 1 min 30 sec at a bath temperature of 50°C in this

treatment solution to form a chemical conversion film and drying was conducted at 120°C for 20 min to form a zirconium-comprising chemical conversion film to a thickness of 0.07 μm on the aluminum film. The zirconium content of this chemical conversion film was 16 mg (per square meter of magnet surface), the phosphorus content was 11 mg (same), the oxygen content was 50 mg (same), and the fluorine content was 3 mg (same). The surface of the magnets having a zirconium-comprising chemical conversion film over an aluminum film was subjected to an accelerated corrosion resistance test under the same conditions as in Embodiment 1. The results are given in Table 1. The results indicate that the magnets obtained fully satisfied corrosion resistance requirements.

[0046] Embodiment 3: One hundred and fifty test magnets (apparent volume 0.5 L, weight 1.6 kg) and shot cylindrical aluminum pieces 1 mm in length and 0.8 mm in diameter (apparent volume 20 L, weight 100 kg) were charged to the processing chamber of a vibrating barrel device with a volume of 50 L (the total quantity charged comprised 40 volume percent of the volume of the processing chamber) and dry processed under conditions of a frequency of 60 Hz and an amplitude of 1.8 mm for 5 h to form an aluminum film on the surface of the magnets. The aluminum film obtained was 0.05 μm in thickness. The magnets having the

aluminum film on their surfaces were immersed for 1 min 30 sec at a bath temperature of 50°C in the treatment solution described in Embodiment 2 to form chemical conversion films and drying was conducted at 120°C for 20 min to form a zirconium-containing chemical conversion film 0.08 μm in thickness over the aluminum film. The content of zirconium in the chemical conversion film was 16 mg (per square meter of magnet surface), the phosphorus content was 12 mg (same), the oxygen content was 38 mg (same), and the fluorine content was 12 mg (same). The surface of the magnets having a zirconium film over a chemical conversion film was subjected to an accelerated corrosion resistance test under the same conditions as in Embodiment 1. The results are given in Table 1. The results indicate that the magnets obtained fully satisfied corrosion resistance requirements.

[0047] Embodiment 4: After cleaning the surface of test magnets under the same conditions as in Embodiment 1, arc ion plating was conducted for 2.5 h to form an aluminum film on the surface of the magnets and the magnets were cooled. The thickness of the aluminum film obtained was 5 μm . The above-described magnets having an aluminum film on the surface thereof were immersed for 1 min at a bath temperature of 40°C in the treatment solution described in Embodiment 1 to form a chemical conversion film, after which drying was conducted for 20 min at 100°C to obtain

a titanium-comprising chemical conversion film 0.09 μm in thickness over the aluminum film. The content of titanium in the chemical conversion layer was 9 mg (per square meter of magnet surface), the phosphorus content was 6 mg (same), the oxygen content was 20 mg (same), and the fluorine content was 2 mg (same). The surface of the magnets was subjected to a corrosion resistance test by placing the magnets having the titanium-comprising chemical conversion film over an aluminum film under high-temperature, high-humidity conditions of a temperature of 80°C and a relative humidity of 90 percent for 1,000 h. Table 2 shows the magnetic characteristics after the test and how the external appearance changed. The results indicate that the magnets obtained underwent almost no change in magnetic characteristics or external appearance and fully satisfied corrosion resistance requirements even when placed for an extended period under conditions of high temperature and high humidity.

[0048] Embodiment 5: An aluminum film was formed on the surface of magnets by ion plating for 10 min under the same conditions as in Embodiment 2 and the magnets were cooled. The thickness of the aluminum film obtained was 10 μm . Subsequently, a spherical glass bead powder with an average particle size of 120 μm and a Mohs hardness of 6 was sprayed with pressurized gas in the form

of N₂ at a pressure of 1.5 kg/cm² for 5 min onto the surface of the aluminum film to conduct shot peening. The magnets having the above-described aluminum film on the surface thereof were immersed for 1 min 30 sec at a bath temperature of 50°C in the treatment solution of Embodiment 2 to form a chemical conversion film and then dried for 20 min at 120°C to form a zirconium-comprising chemical conversion film 0.07 μm in thickness on the aluminum film. The zirconium content of the chemical conversion film was 15 mg (per square meter of magnet surface), the phosphorous content was 12 mg (same), the oxygen content was 47 mg (same), and the fluorine content was 2 mg (same). The magnets having a zirconium-comprising chemical conversion film over an aluminum film on the surface thereof that were obtained by the above-described method were subjected to an accelerated corrosion resistance test under the same conditions as in Embodiment 4. The results are given in Table 2. The results indicate that the magnets fully satisfied corrosion resistance requirements. The ratio of the number of moles of phosphorus to the number of moles of zirconium contained in the area up to a depth of 0.002 μm from the surface of the film of the zirconium-comprising chemical conversion film was measured (the device employed was an ESCA-850 made by Shimatsu Seisakujo) as being 7 by X-ray electron spectroscopy (XPS). The ratio of the number of moles of

phosphorus to the number of moles of titanium and/or zirconium in the overall chemical conversion film based on the number of moles of phosphorus and the number of moles of zirconium measured by fluorescent X-ray intensity was 2.

/9

[0049] Embodiment 6: After cleaning test magnets under the same conditions as in Embodiment 1, vacuum evaporation was employed by heating a coating material in the form of metallic aluminum ingots under an Ar gas pressure of 1×10^{-2} Pa and evaporating it for 50 min to form an aluminum film on the surface of the magnets and the magnets were cooled. The aluminum film obtained was 8 μm in thickness. The magnets having the aluminum film on the surface thereof were immersed for 1 min 30 sec at a bath temperature of 50°C in the treatment solution described in Embodiment 2 to form a chemical conversion film, after which drying was conducted for 20 min at 120°C to form a zirconium-comprising chemical conversion film 0.06 μm in thickness on the aluminum film. The zirconium content of the chemical conversion film was 15 mg (per meter square of magnet surface), the phosphorus content was 13 mg (same), the oxygen content was 35 mg (same), and the phosphorus content was 2 mg (same). The surface of the magnets having a zirconium film over a chemical conversion film obtained in the above-described manner was subjected to an

accelerated corrosion resistance test under the same conditions as in Embodiment 4. The results are given in Table 2. The results indicate that the magnets obtained fully satisfied corrosion resistance requirements.

[0050]

[Table 1]

	Before Corrosion Resistance Test			After Corrosion Resistance Test			Appearance after test
	Br (kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)	Br (kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)	
Embod. 1	11.3	16.7	30.6	11.2	16.5	29.8	Unchanged
Embod. 2	11.3	16.6	30.5	11.3	16.4	29.8	Unchanged
Embod. 3	11.4	16.7	30.6	11.1	16.4	29.7	Unchanged
Comp. Ex. 1	11.3	16.7	30.5	10.6	15.8	29.3	Partial rusting
Comp. Ex. 2	11.4	16.6	30.5	10.1	16.3	26.5	Heavy rusting over entire surface

[0051]

[Table 2]

	Before Corrosion Resistance Test			After Corrosion Resistance Test			Appearance after test
	Br (kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)	Br (kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)	
Embod. 4	11.3	16.7	30.6	11.1	16.3	29.6	Formation of pin holes but no rust
Embod. 5	11.3	16.7	30.6	11.2	16.5	29.8	Unchanged
Embod. 6	11.3	16.7	30.6	11.2	16.4	29.7	Unchanged
Comp. Ex. 3	11.4	16.7	30.6	10.3	15.3		Partial rusting
Comp. Ex. 4	11.4	16.6	30.5	10.8	16.0	28.6	Partial peeling of Ni film

[0052] Comparative Example 1: Test magnets were degreased, washed, and immersed in a treatment solution comprising 4.6 g/L of zinc and 17.8 g/L of phosphate at a bath temperature of 70°C to form a phosphate film 1 μ m in thickness on the magnet surface. The magnets obtained were subjected to an accelerated corrosion test under the same conditions as in Embodiment 1. The

results are given in Table 1. The results indicate that the magnets had poor magnetic characteristics and tended to rust.

[0053] Comparative Example 2: Test magnets were subjected to an accelerated corrosion test under the same conditions as in Embodiment 1. The results are given in Table 1. The results indicate that the test magnets had poor magnetic characteristics and tended to rust.

[0054] Comparative Example 3: the magnets having an aluminum film on the surface thereof that were shot peened in Embodiment 5 were subjected to an accelerated corrosion resistance test under the same conditions as in Embodiment 4. The results are given in Table 2. The results indicate that the test magnets had poor magnetic characteristics and tended to rust.

[0055] Comparative Example 4: Magnets having an aluminum film on the surface thereof that had been shot peened in Embodiment 5 were cleaned and immersed in a treatment solution comprising 300 g/L of sodium hydroxide, 40 g/L of zinc oxide, 1 g/L of ferric chloride, and 30 g/L of Rochelle salt at a bath temperature of 23°C. The surface of the aluminum film was substituted with zinc. Electroplating was then conducted at a current density of 1.8 A/dm² in a plating solution comprising 240 g/L of nickel sulfate, 48 g/L of nickel chloride, a suitable quantity of nickel carbonate (to adjust the pH), and 30 g/L of boric acid at a bath

temperature of 55°C and a pH of 4.2 to form a nickel film 0.9 μm in thickness on the aluminum film the surface of which had been zinc substituted. The magnets obtained were subjected to an accelerated corrosion resistance test under the same conditions as in Embodiment 4. The results are given in Table 2. The results indicate that the test magnets had poor magnetic characteristics and that a portion of the nickel film peeled off.

[0056]

[Effect of the Invention] The permanent magnet of the present invention having a chemical conversion film comprising constituent elements in the form of zirconium and/or titanium; phosphorus; oxygen; and fluorine over an aluminum film on the surface of a permanent Fe-B-R magnet affords good resistance to corrosion due to tight bonding of the chemical conversion film through the aluminum film to the magnet, and exhibits good, stable magnetic characteristics without deterioration of magnetic characteristics when placed for an extended period under conditions of a high temperature of 80°C and high relative humidity of 90 percent. Further, the film does not contain hexavalent chromium.